

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-143230

(P2000-143230A)

(43)公開日 平成12年5月23日(2000.5.23)

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード(参考)
C 0 1 B 33/18		C 0 1 B 33/18	C 4 G 0 0 4
B 0 1 J 2/00		B 0 1 J 2/00	B 4 G 0 7 2
19/08		19/08	K 4 G 0 7 5
C 0 8 F 292/00		C 0 8 F 292/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/36		C 0 8 K 3/36	4 J 0 2 6
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平10-319573

(22)出願日 平成10年11月10日(1998.11.10)

(71)出願人 597091845

原口 俊秀

福岡県福岡市中央区桜坂2丁目11番17号

(71)出願人 000190024

触媒化成工業株式会社

神奈川県川崎市幸区堀川町580番地

(72)発明者 原口 俊秀

福岡県福岡市中央区桜坂2丁目11番17号

(72)発明者 有馬 悠策

福岡県北九州市若松区北渡町13-2 触媒

化成工業株式会社内

(74)代理人 100094466

弁理士 友松 英爾 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 表面改質シリカ球状粒子およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 樹脂基材の欠点を改善するため特定の性状を有するシリカ球状粒子を基材とし、該粒子表面をグラフト状に結合した重合体層で被覆してなる表面改質シリカ

球状粒子およびその製造方法の提供。

【解決手段】 下記性状を有するシリカ球状粒子の表面をグラフト状に結合した重合体層で被覆してなる表面改質シリカ球状粒子およびその製造方法。

嵩比重 (C B D) 0.8~1.2 g/ml

摩耗強度 (Attr. Res.) 10 wt%/15hr以下

細孔容積 (P V) 0.3 ml/g以下

平均粒子径 (A v. Size) 20~300 μm

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記性状を有するシリカ球状粒子の表面\*

\*をグラフト状に結合した重合体層で被覆してなる表面改質シリカ球状粒子。

嵩比重 (CBD) 0.8~1.2 g/ml  
 摩耗強度 (Attr. Res.) 10 wt%/15hr以下  
 細孔容積 (PV) 0.3 ml/g以下  
 平均粒子径 (Av. Size) 20~300 μm

【請求項2】 前述のシリカ球状粒子に対する前記重合体の割合が重量比で50/50~1/99の範囲である請求項1記載の表面改質シリカ球状粒子。

※プラズマによりグラフト状に結合して重合体を生じるモノマーと接触させて重合させ、該粒子の表面をグラフト状に結合した重合体層で被覆することを特徴とする請求項1記載の表面改質シリカ球状粒子の製造方法。

【請求項3】 下記性状を有するシリカ球状粒子の表面 10  
 にプラズマを照射した後、該粒子を大気に曝すことなく※

嵩比重 (CBD) 0.8~1.2 g/ml  
 細孔容積 (PV) 0.3 ml/g以下  
 摩耗強度 (Attr. Res.) 10 wt%/15hr以下  
 平均粒子径 (Av. Size) 20~300 μm

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面改質シリカ球状粒子およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、特定の性状を有するシリカ球状粒子の表面がプラズマグラフト共重合によりグラフト状に結合した重合体層で被覆されてなる表面改質シリカ球状粒子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】従来、無機粒子の機能化を図るために種々の表面改質法が行われている。例えば、特開平9-221314号公報には、シランカップリング剤で処理したシリカ微粒子の存在下にアクリロレインを重合して得た、ポリアクリロレインで被覆されたシリカ微粒子が記載されている。

【0003】また、樹脂粒子などの材料の表面改質法の一つにプラズマグラフト重合法がある。プラズマグラフト重合法は、低圧で有機物で出来た材料表面にプラズマを照射し、その表面に活性点を付与した後、重合性官能基を持つモノマーを接触させることにより重合をおこなわせる重合方法である。このようなプラズマ処理を用いた材料表面改質法は、洗浄、中和や乾燥等の前処理や後処理が不要なドライプロセスとして、また、特異な機能材料を創製する手法として注目されている。

【0004】例えば、プラズマ処理によるポリスチレン微粒子表面の改質と機能化やテフロン製多孔質中空糸膜表面に金属吸着能を付与させることなどが行なわれている。また、高分子フィルムの疎水化、表面疎水化SPG (Silica Porous Glass) によるW/Oエマルジョンの作成なども行なわれている。★

嵩比重 (CBD) 0.8~1.2 g/ml  
 細孔容積 (PV) 0.3 ml/g以下  
 摩耗強度 (Attr. Res.) 10 wt%/15hr以下  
 平均粒子径 (Av. Size) 20~300 μm

【0009】また、前述の表面改質シリカ球状粒子は、☆50☆シリカ球状粒子に対する前記重合体の割合が重量比で5

★【0005】しかし、従来の方法は、樹脂を基材とするもので、基材となる樹脂をプラズマ処理し、次いで重合体で該樹脂の表面を被覆する方法であった。この方法では、基材となる樹脂には未反応のモノマーが数%~数十%あるため、このことがある用途においては非常に大きな欠点となることがあった。特に、未反応のモノマーが存在する樹脂は生体面に関する用途においては用いることが出来ない。また、樹脂が基材である場合には、基材表面が溶媒に対し弱い、未反応のものが表面に毒性がある、耐熱性が悪い、基材樹脂の寿命が短い、基材樹脂および表面改質樹脂の比重が軽く高い嵩比重が要求される用途には向かない、表面改質樹脂は疎水性であり親水性の用途には使用できないなどの欠点があった。

【0006】

30 【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述の樹脂基材の欠点を改善するため特定の性状を有するシリカ球状粒子を基材とし、該粒子表面をグラフト状に結合した重合体層で被覆してなる表面改質シリカ球状粒子およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

40 【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の問題を解決すべく研究を重ねた結果、シリカ球状粒子をプラズマ処理した後種々のモノマーと接触させて、種々のグラフト状に結合した重合体で被覆することにより、該粒子の機能化が図れることを見出した。

【0008】即ち、本発明の第一は、下記性状を有するシリカ球状粒子の表面をグラフト状に結合した重合体層で被覆してなる表面改質シリカ球状粒子に関するものである。

0/50~1/99の範囲であることが好ましい。

【0010】本発明の第二は、下記性状を有するシリカ球状粒子の表面にプラズマを照射した後、該粒子を大気に曝すことなくプラズマによりグラフト状に結合して重\*

嵩比重 (CBD) 0.8~1.2 g/ml  
細孔容積 (PV) 0.3 ml/g以下  
摩耗強度 (Attr. Res.) 10 wt%/15hr以下  
平均粒子径 (Av. Size) 20~300 μm

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施形態について、詳細に説明する。

【0012】本発明のシリカ粒子は、球状であり、嵩比重 (CBD) が0.8~1.2 g/mlの範囲にある。シリカ球状粒子の嵩比重 (CBD) が0.8 g/mlよりも小さい場合には、得られる表面改質シリカ球状粒子の嵩比重 (CBD) も小さくなり、粒子強度も弱くなるので表面改質されたシリカ球状粒子の用途が制限されることになる。また、嵩比重 (CBD) が1.2 g/mlよりも大きいシリカ球状粒子は、製造方法が複雑になり、製造経費が高くなる。シリカ球状粒子の嵩比重 (CBD) は、好ましくは0.9~1.1 g/mlの範囲にあるのが望ましい。なお、嵩比重 (CBD) はメスシリンダー法により測定される。

【0013】また、本発明のシリカ球状粒子の細孔容積 (PV) は0.3 ml/g以下であり、好ましくは0.2 ml/g以下である。シリカ球状粒子の細孔容積 (PV) が0.3 ml/gよりも大きくなると、モノマーがシリカ球状粒子の細孔内へ拡散して粒子内部でも重合体が生成し、粒子表面だけに重合体層が出来ず、重合体層が均一に被覆されないことがある。また、粒子内部で重合体が生成するとシリカ粒子の破壊が起きることがある。なお、本発明での細孔容積 (PV) は窒素吸脱着法により測定した値である。

【0014】本発明のシリカ球状粒子は、また、摩耗強度 (Attr. Res.) が10wt%/15hr以下であることを必要とする。本発明ではシリカ球状粒子の粒子強度を摩耗強度で表示した。シリカ球状粒子の摩耗強度 (Attr. Res.) が10wt%/15hrよりも大きい場合には、シリカ球状粒子の粒子強度が弱くなるので、表面改質されたシリカ球状粒子の用途が制限されることになる。シリカ球状粒子の摩耗強度 (Attr. Res.) は、好ましくは5wt%/15hr以下であることが望ましい。なお、摩耗強度 (Attr. Res.) は、英国特許737429号公報 (ACC社) に記載の設備、方法により測定される。

【0015】本発明のシリカ球状粒子は、平均粒子径 (Av. Size) が20~300 μmの範囲にある。シリカ球状粒子の平均粒子径 (Av. Size) が20 μmより小さくなると粒子同士の凝集が起こりやすくなり扱いが困難になり、また、300 μmより大きくなる※50

\*合体を生じるモノマーと接触させて重合させ、該粒子の表面をグラフト状に結合した重合体層で被覆することを特徴とする表面改質シリカ球状粒子の製造方法に関するものである。

0.8~1.2 g/ml  
0.3 ml/g以下  
10 wt%/15hr以下  
20~300 μm

※と球形になりがたく、中空粒子やいびつ粒子ができるため、粒子表面にグラフト共重合体層が均一に被覆されないことがある。シリカ球状粒子の平均粒子径 (Av. Size) は、好ましくは30~150 μmの範囲にあることが望ましい。

【0016】前述の特定性状を有するシリカ球状粒子は、例えば、粒子径の異なる3種以上のシリカゾルを混合して噴霧乾燥することにより得ることが出来る。各々のシリカゾルの粒子径を小さい順にA, B, Cとすると、その粒子径の範囲は、 $A < 5 \mu m$ 、 $5 \mu m \leq B < 40 \mu m$ 、 $40 \mu m \leq C \leq 300 \mu m$ の範囲にあり、これらの粒子径のシリカゾルの混合割合は、A; 10~30%、B; 40~60%、C; 20~40%で行うのが良い。前述の混合ゾルを噴霧乾燥して球状粒子を得、次いで焼成する。噴霧乾燥にあたっては、出来るだけ乾燥速度を遅くする方が好ましい。

【0017】本発明での重合体としては、プラズマによりシリカ表面にグラフト状に重合することのできるもの全て適用され、例えば、ポリメタクリル酸グリシジル、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリ-N, N-メチレンビスアクリルアミド、ポリ-N-イソプロピルアクリルアミドあるいはこれらの共重合体などが例示される。

【0018】本発明のシリカ球状粒子を被覆している重合体の量は、シリカ球状粒子に対する重合体の割合が重量比で50/50~1/99の範囲、とくに20/80~2/98の範囲であることが好ましい。重合体の割合が50重量%より多くなると表面改質シリカ球状粒子の比重が軽くなり、嵩比重の大きいシリカ球状粒子の特徴がなくなる。

【0019】本発明の方法においては、前述のシリカ球状粒子の表面にプラズマを照射するが、このプラズマ照射は、市販のプラズマ処理装置を用いて行うことが出来る。また、プラズマ照射の条件は、通常の処理条件が採用可能である。例えば、球状粒子をバイレックスガラス製の回転容器内にセットした後、真空排気し、装置内をアルゴンガス置換して所定の圧力に調整する。容器外周に配置した銅パイプコイルに13.56 MHzの高周波電力を印加することにより、誘導方式で回転容器内にプラズマを発生させ、微粒子表面をプラズマ処理する。プラズマ処理条件としては次の条件が好適である。

放電ガス 不活性ガス

5

ガスの流量  $(1 \sim 40) \times 10^{-2} \text{ dm}^3/\text{s}$   
 電力 50~200W  
 放電時間 60s ~ 300s  
 圧力 5~20pa

【0020】プラズマ処理したシリカ球状微粒子は、大気に曝すことなく、モノマーの入った容器内に移したのち、重合させて該粒子表面をグラフト状に結合した重合体層で被覆する。モノマーを溶液の形で使用する場合は濃度は10~50vol%の範囲に調整して用いるのが好ましく、溶媒は通常使用される、有機溶媒、水あるいは有機溶媒/水の混合物などが使用できる。重合体層で被覆されたシリカ球状微粒子はメタノール中で超音波洗浄し、逡過後真空乾燥して表面改質シリカ球状粒子を得る。

【0021】本発明で使用されるモノマーは、前述のプラズマ重合体を生成する対応モノマーが使用可能である。例えば、メタクリル酸グリシジル、アクリルアミド、アクリル酸、N、N-メチレンビスアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミドあるいはこれらの2種以上の混合物などが挙げられる。

【0022】本発明の表面改質シリカ球状粒子は、基材に由来する未反応のモノマーがないため、バイオ的な用途や医薬品としての用途に対して安心して使用できる。\*

嵩比重 (CBD)	0.97 g/ml
摩耗強度 (Attr. Res.)	3 wt%/15hr
細孔容積 (PV)	0.12 ml/g
平均粒子径 (Av. Size)	62 $\mu\text{m}$

#### 【0025】実施例1

参考例1で得られたシリカ球状粒子10gを、図1に示すプラズマ処理装置のバイレックスガラス製の回転容器内にセットした後、真空排気し、装置内をアルゴンガス置換して所定の圧力に調整した。容器外周に配置した銅パイコイルに高周波電力を印加することにより、誘導方式で回転容器内にプラズマを発生させ、シリカ球状粒子表面をプラズマ処理した。プラズマ処理条件は次のとおりである。

放電ガス Ar  
 ガスの流量  $3.3 \times 10^{-2} \text{ dm}^3/\text{s}$   
 電力 50~200W  
 放電時間 300s  
 圧力 13.3pa

処理後のシリカ球状粒子を、大気に曝すことなくメタクリル酸グリシジル (GMA) のモノマー溶液の入った容器内に移した後GMAを共重合させた。モノマー溶液の溶媒はメタノール95wt%、水5wt%であり、モノマー濃度は31vol%で、トータルの溶液の重量は73gであった。シリカ球状粒子表面へのGMAの重合体による被覆は24時間の重合時間でほぼ完了していた。該シリカ球状粒子は自然沈降し、容易に分離できた。沈降物を取り出し、メタノール中で超音波洗浄し、逡過後真

6

\*これは非常に重要なことであり、未反応のモノマーが存在すると人体や生体へ適用することは出来ない。また、ポリマーを核とした場合は得られる表面改質共重合体は、軽質であり、触媒担体として使用する場合には、水や水と有機物の混合物を溶媒とする反応では、該触媒は表面に浮遊して使用できないが、本発明の表面改質シリカ球状粒子は触媒担体としても好適である。

#### 【0023】

【実施例】以下に実施例を示し本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより何ら限定されるものではない。

#### 【0024】参考例1

平均粒子径が500Åのシリカゾル (濃度40%) を500g、平均粒子径が110Åのシリカゾル (濃度30%) を1250g、平均粒子径が40Åのシリカゾル (濃度11%) を3600gをよく混合した。次いで、該混合物をスプレッドライヤーでスプレーした。スプレー条件はスプレッドライヤーの入り口の温度を240℃で、出口温度を120℃で実施した。得られた球状粒子を硫酸の水溶液で洗浄し、さらに水で洗浄した後、乾燥し、600℃で2時間焼成して、次の性状を有するシリカ球状粒子を得た。

※空乾燥して、ポリメタクリル酸グリシジル重合体層で被覆してなる表面改質シリカ球状粒子を得た。

#### 【0026】実施例2

参考例1で得たシリカ球状粒子5gを、実施例1においてプラズマ処理時間を180秒とした以外は同様にしてプラズマ処理した。処理後のシリカ球状粒子を、大気に曝すことなくアクリルアミドのモノマー溶液の入った容器内に移した後重合させた。溶媒は水100%であり、モノマー濃度は29vol%で、トータルのモノマーの重量は14.5gであった。シリカ球状粒子表面へのアクリルアミド重合体による被覆は4時間の重合時間でほぼ完了していた。該シリカ球状粒子は自然沈降し、容易に分離できた。沈降物を取り出し、メタノール中で超音波洗浄し、逡過後真空乾燥して、アクリルアミド重合体層で被覆してなる表面改質シリカ球状粒子を得た。

#### 【0027】比較例1

参考例1のシリカ球状粒子の代わりに、懸濁重合法により調製した平均粒子径256 $\mu\text{m}$ の架橋ポリスチレン微粒子 (ジビニルベンゼン3%含有) を使用して実施例1と同様の方法で表面改質を行った。このポリスチレン微粒子について未反応のモノマーを検出した。検出方法は参考1に記す。このポリスチレン微粒子を用いて実施例1と同一方法でプラズマ処理した後、GMAの100%

モノマーが入った容器内へ移して、6時間プラズマグラフト重合させた。該ポリスチレン微粒子をこの未反応のモノマーと分離しようとしたがなかなか自然沈降分離出来なかったため、ガラス製のフィルターを用いて分離した後、メタノール中で超音波洗浄し、戸過後真空乾燥して、メタクリル酸グリシジル重合体層で被覆してなる表\*

嵩比重 (CBD)	0.41 g/ml
摩耗強度 (Attr. Res.)	15 wt%/15 hr
細孔容積 (PV)	0.76 ml/g
平均粒子径 (Av. Size)	300 μm

該シリカ球状粒子を、実施例1と同一方法でプラズマ処理した後、実施例1と同様方法で処理してメタクリル酸グリシジル重合体層で被覆してなる表面改質シリカ球状粒子を得た。得られた表面改質シリカ球状粒子は、粒子が均一でなく、一部は破壊して元の球形を残さず、また一部は重合体が内部まで入り込んだものが観察された。また、重合体の被覆状態が均一でないものも観察された。

#### 【0029】実施例3

実施例1、2および比較例1、2で得られたそれぞれの表面改質粒子について、未反応モノマーの残存量、グラフト率、真比重を測定し、表面改質粒子の外観状態について顕微鏡で観察した。

【0030】測定方法は以下の方法で行った。ポリスチレン微粒子のモノマーの残存量：シクロヘキサンを溶媒とし、これにポリスチレン微粒子を濃度が1wt%となるように懸濁し、高速液体クロマトで分析した。スチレンモノマーの量は、予め作成した検量線で定量した。 ※

\* 面改質ポリスチレン微粒子を得た。

#### 【0028】比較例2

参考例1のシリカ球状粒子の代わりに、下記の性状を有する市販のシリカ球状粒子（洞海化学社製）を使用して実施例1と同様の方法で表面改質を行った。

※ 結合率 = (増加重量) × (100) / (重合前の微粒子試料重量)  
で表す。

真比重：良く洗い乾燥した比重ビンを秤量する (W1)。その比重ビンに試料を入れ秤量する (W2)。さらに、この比重ビンに溶媒を試料が十分浸るように入れ、その後比重ビンを真空デシケーターに入れ、空気を十分に除く。溶媒をさらに加えて比重ビンに満たした。温度を4℃に合わせた後、溶媒の表面を標線に合わせて比重ビンを秤量する (W3)。比重ビンに溶媒のみを満たし、温度を4℃に合わせた後、溶媒の表面を標線に合わせて比重ビンを秤量する (W4)。真比重は次の式で求めた。 $\rho$  を4℃の溶媒の比重とする。

真比重 =  $(W2 - W1) \rho / \{ (W4 - W1) - (W3 - W2) \}$

測定結果を表1に示す。

#### 【0031】

【表1】

NO	未反応のモノマーの残存量	結合率	真比重	表面改質粒子の外観状態
実施例1	なし	4.2%	1.88	良い球形を保つ、生成物の分離は非常に早く出来た。 親水性
実施例2	なし	5.1%	1.70	良い球形を保つ。生成物の分離は簡単に出来た。 親水性
比較例1	5.2%	104%	0.80	生成物の分離ができない。ガラスのフィルターを用いたが時間がかかった。 疎水性
比較例2	なし	7.8%	1.55	球形を保たず割れた。割れない粒子も内部まで樹脂が浸透していると同時に外部に樹脂がないところもある。生成物の分離については、早急に沈降するものと、全然沈降しない物とがあった。

#### 【0032】実施例4

実施例1の表面改質シリカ球状粒子3gを8kg/m<sup>3</sup>のリパーゼ溶液50mlに浸漬し、30℃で16時間処理してポリGMAのエポキシ基にリパーゼのアミノ基を結合させて固定化した。この液からろ過、水による洗浄★50

★によりリパーゼにより表面を固定化されたシリカ球状粒子を得た。この固定化リパーゼを触媒とするグリセリンとオレイン酸のエステル化反応を行った。この反応には、グリセリンを69.7mmol、オレイン酸を2.8mmol、水を39.4mmol混合し、この混合液

にシリカ表面に固定化したリパーゼ0.5gを添加して \*【0033】  
40℃で24時間反応を行った。リパーゼ固定化時間1 【表2】  
6時間後の反応結果は表2に示した。 \*

反応率	反応生成物 (モル%)			未反応物 (モル%)
%	モノオレイン	ジオレイン	トリオレイン	オレイン酸
41.9	12.5	12.0	1.8	58.1

【0034】比較例3

※【効果】本発明により、モノマー残留がなく、またシリカカップリング処理をすることなく、重合体被覆シリカ球状粒子を提供することができた。

比較例 1 の表面改質ポリスチレン微粒子を用いて実施例 4 の反応を行うとしたが、該微粒子は混合されず上部に浮いて凝集してしまい、反応を行うことが出来なかった。

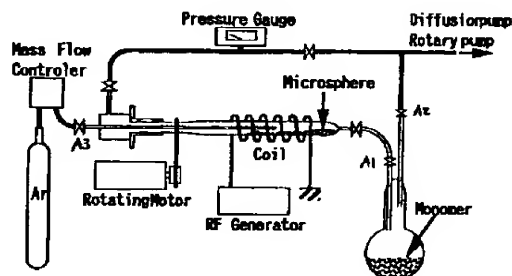
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で使⽤したプラズマ処理装置の説明図

【0035】

※ である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

「テーマコート」(参考

)

C08K 9/04

C O 8 L 101/00

C 0 8 K 9/04

C 0 8 L 101/00

(72) 発明者 大浜 孝一

Fターム(参考) 4G004 BA00

福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒  
化成工業株式会社内

4G072 AA28 AA41 BB07 CC10 DD02  
DD03 GG01 GG03 HH14 HH19  
JJ47 MM33 QQ06 QQ09 TT01  
TT04 TT09 TT30 UU17 UU30  
4G075 AA27 AA30 BA05 BA10 CA47  
EB44  
4J002 BN191 DJ016 FB066 FD206  
4J026 AC00 AC36 BA25 BA30 BA32  
CA09 DB08 DB09 EA02 EA05  
GA08